

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-148975
(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.CI. G03G 15/20
C22C 19/03
C25D 1/00
C25D 1/02

(21)Application number : 2000-344089 (71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC FINE POLYMER INC
(22)Date of filing : 10.11.2000 (72)Inventor : KASHIWABARA HIDEKI
YAMAKAWA SHINKO
MATSU FUJI SHIGEO
TAKIGUCHI TOSHIHIKO
KATO CHIAKI

(54) NICKEL BELT, COATED BELT AND METHOD OF MANUFACTURING FOR THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an endless nickel belt which is formed by electroforming, is extremely little in the degradation in hardness and strength by heat treatment and thermal deterioration and has excellent heat resistance and durability and to provide a coated belt which is formed of this endless nickel belt as a metallic belt base material and has excellent heat resistance, release property, surface smoothness, durability, etc.

SOLUTION: This endless nickel belt is formed by electroforming and has a carbon content of 0.01 to 0.1 mass%. This coated belt is formed with a release layer (C) directly or across at least one elastic layer (B) on the metallic belt base material (A), in which the metallic belt base material (A) is the endless nickel belt of 0.01 to 0.1 mass% in the carbon content formed by electroforming and the method of manufacturing such belt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-148975
(P2002-148975A)

(43)公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 15/20	1 0 1	G 0 3 G 15/20	1 0 1 2 H 0 3 3
C 2 2 C 19/03		C 2 2 C 19/03	Z
C 2 5 D 1/00	3 8 1	C 2 5 D 1/00	3 8 1
1/02		1/02	

審査請求 未請求 請求項の数15 ○L (全 13 頁)

(21)出願番号	特願2000-344089(P2000-344089)	(71)出願人	599109906 住友電工ファインポリマー株式会社 大阪府泉南郡熊取町大字野田950番地
(22)出願日	平成12年11月10日 (2000.11.10)	(72)発明者	柏原 秀樹 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(72)発明者	山川 真弘 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(74)代理人	100093528 弁理士 西川 鑑明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ニッケルベルト、被覆ベルト及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】電鋳により形成され、加熱処理や熱劣化による硬度及び強度の低下が極めて小さく、耐熱性、耐久性に優れた無端状ニッケルベルトを提供すること。また、該無端状ニッケルベルトを金属ベルト基材とし、耐熱性、離型性、表面平滑性、耐久性などに優れた被覆ベルトを提供すること。

【解決手段】電鋳により形成された炭素含有量が0.01～0.1質量%の無端状ニッケルベルト。金属ベルト基材(A)上に、直接または少なくとも一層の弾性層(B)を介して、離型層(C)が形成された被覆ベルトにおいて、該金属ベルト基材(A)が、電鋳により形成された炭素含有量が0.01～0.1質量%の無端状ニッケルベルトであることを特徴とする被覆ベルト、並びにその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電鋳により形成された炭素含有量が0.01～0.1質量%の無端状ニッケルベルト。

【請求項 2】 硫黄含有量が0.1質量%以下である請求項1記載の無端状ニッケルベルト。

【請求項 3】 マンガン(Mn)含有量が0.5質量%以下である請求項1または2記載の無端状ニッケルベルト。

【請求項 4】 ビッカース硬度(HV)が300～450である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の無端状ニッケルベルト。

【請求項 5】 230℃の雰囲気中で2日間保持する熟老化試験後のビッカース硬度の初期値に対する変化率が10%以内である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の無端状ニッケルベルト。

【請求項 6】 金属ベルト基材(A)上に、直接または少なくとも一層の弹性層(B)を介して、離型層(C)が形成された被覆ベルトにおいて、該金属ベルト基材(A)が、電鋳により形成された炭素含有量が0.01～0.1質量%の無端状ニッケルベルトであることを特徴とする被覆ベルト。

【請求項 7】 無端状ニッケルベルトの硫黄含有量が0.1質量%以下である請求項6記載の被覆ベルト。

【請求項 8】 無端状ニッケルベルトのマンガン(Mn)含有量が0.5質量%以下である請求項6または7記載の被覆ベルト。

【請求項 9】 無端状ニッケルベルトのビッカース硬度(HV)が300～450である請求項6乃至8のいずれか1項に記載の被覆ベルト。

【請求項 10】 無端状ニッケルベルトが、230℃の雰囲気中で2日間保持する熟老化試験後のビッカース硬度の初期値に対する変化率が10%以内のものである請求項6乃至9のいずれか1項に記載の被覆ベルト。

【請求項 11】 離型層(C)が、耐熱性樹脂層である請求項6乃至10のいずれか1項に記載の被覆ベルト。

【請求項 12】 耐熱性樹脂層が、フッ素樹脂層である請求項11記載の被覆ベルト。

【請求項 13】 少なくとも一層の弹性層(B)として、シリコーンゴム層またはフッ素ゴム層を有する請求項6乃至12のいずれか1項に記載の被覆ベルト。

【請求項 14】 少なくとも一層の弹性層(B)として、2層の弹性層(B1, B2)を有し、かつ、そのうちの離型層(C)と接触する弹性層(B2)がフッ素樹脂を含有するゴム組成物層である請求項6乃至13のいずれか1項に記載の被覆ベルト。

【請求項 15】 金属ベルト基材(A)上に、少なくとも一層の弹性層(B)を介して、離型層(C)が形成された被覆ベルトの製造方法において、〔I〕該金属ベルト基材(A)として、電鋳により形成された炭素含有量が0.01～0.1質量%の無端状ニッケルベルトを使用し、か

つ、〔II〕下記の工程：

(1) 円筒状金型の内面に耐熱性樹脂材料を塗布して、耐熱性樹脂からなる離型層(C)を形成する工程、(2) 所望により、離型層(C)の内面にフッ素樹脂を含有するゴム組成物を塗布し加硫して、ゴム組成物からなる弹性層(B2)を形成する工程、(3) 円筒状金型の中空内に金属ベルト基材(A)を挿入する工程、及び(4) 金属ベルト基材(A)の外面と離型層(C)または弹性層(B2)の内面との間の空隙にゴム材料を注入し加硫して、ゴムからなる弹性層(B1)を形成する工程により各層を形成することを特徴とする被覆ベルトの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電鋳(electroforming)により形成され、加熱処理や熱劣化による硬度及び強度の低下が極めて小さく、耐熱性、耐久性に優れた無端状ニッケルベルトに関する。また、本発明は、該無端状ニッケルベルトを金属ベルト基材とし、その上に、所望により弹性層を介して、離型層が形成された被覆ベルトとその製造方法に関する。本発明の無端状ニッケルベルト及び被覆ベルトは、例えば、電子写真複写機や静電記録装置などの画像形成装置における定着ベルト、転写ベルト、搬送ベルトなどとして好適に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】電子写真方式や静電記録方式の複写機、ファクシミリ、レーザービームプリンターなどの画像形成装置においては、一般に、①感光体表面を一様かつ均一に帯電する工程、②像露光を行って、感光体表面に静電潜像を形成する工程、③静電潜像にトナーを付着させて、トナー像を形成する工程、④感光体上のトナー像を転写紙やOHPシートなどの転写材上に転写する工程、⑤転写材上のトナー像を定着する工程を含む一連の工程によって、画像を形成している。

【0003】トナーとしては、結着樹脂と着色剤とを含有する着色微粒子が用いられている。トナー像の定着は、一般に、転写材上のトナーを加熱加圧して、トナーの結着樹脂を溶融または軟化させ、トナーを転写材上に固着させることにより行われている。

【0004】このような画像形成装置において、各部には、定着ローラ、加圧ローラ、搬送ローラ、帶電ローラ、転写ローラなどの各種ローラ部材が配置されており、各工程での機能を分担している。これらのローラ部材としては、一般に、アルミニウムなどの芯金上に、直接または弹性層を介して、フッ素樹脂などの耐熱性樹脂からなる離型層が形成されたものが使用されている。

【0005】近年、装置の小型化、省エネルギー化、印字・複写の高速化などの要求に応えるために、このようなローラ部材に代えて、無端状ベルト部材(エンドレスベルトまたはチューブ)を用いることが提案されてい

る。例えば、従来の定着ローラは、電源を投入した後、該定着ローラ内に内蔵する加熱手段により、その表面が定着温度にまで加熱されるのに比較的長時間を必要とするため、複写機などの画像形成装置の使用に待ち時間が生じるという問題があった。これに対して、無端状ベルト部材からなる定着ベルトは、その内面に接触する加熱手段を配置することにより、薄い定着ベルトを介するだけで、転写材上のトナー像をほぼ直接的に加熱して定着させることができため、電源投入後の待ち時間をなくすことができる。金属ベルト基材を用いた定着ベルトでは、電磁誘導加熱方式を適用することもできる。

【0006】このような定着ベルトは、一般に、ポリイミド樹脂や金属からなるベルト基材の上に、直接または弹性層を介して、離型層を形成した構造を有している。離型層は、多くの場合、フッ素樹脂などの耐熱性と離型性に優れた耐熱性樹脂からなる耐熱性樹脂層である。耐熱性樹脂からなる離型層は、弾力性に乏しいため、ベルト基材と離型層との間に弹性層を配置して、定着性を向上させることができ。離型層がフッ素ゴム層等の弾力性と離型性とを備えたゴム層である場合、中間の弹性層を省略することができる。転写ベルト、帯電ベルト、搬送ベルトなどでは、ベルト基材単独、もしくはベルト基材と離型層からなるベルト部材であってもよい。

【0007】このようなベルト部材の金属ベルト基材として、電鋳により形成された無端状ニッケルベルトが知られている。電鋳法では、導電性を有する母型（電型、鋳型）に電気メッキまたは無電解メッキにより金属を析出させた後、この金属を母型から剥離して製品とする。母型が金属の場合には、剥離のための表面処理を施し、非金属の場合には、メッキを行なうための導電性処理を施す。電鋳によれば、母型の形状を忠実かつ正確に複写することができ、精度の高い製品を得ることができる。

【0008】無端状電鋳ニッケルベルトは、例えば、ステンレス製の円筒状母型を陰極とし、その表面にニッケルメッキ浴を用いて電気メッキを施してニッケルメッキ膜を形成し、これを脱型することにより製造することができる。ところが、無端状電鋳ニッケルベルトとは、耐熱性が不充分であり、例えば、その表面にフッ素樹脂層などの離型層を形成する際の加熱処理（例えば、高温でのフッ素樹脂の焼成）によって、硬度及び強度が著しく低下する。また、無端状電鋳ニッケルベルトは、高温条件下での使用により硬度及び強度が低下する。したがって、このような無端状電鋳ニッケルベルトを基材とするベルト部材は、耐熱性及び耐久性に劣るという問題があった。

【0009】このような問題を解決する方法として、特許第2706432号公報には、0.05～0.6重量%（質量%）のマンガン（Mn）を含むニッケル・マンガン合金から形成されたマイクロビックカース硬度が450～650の無端状電鋳シートを基材とする電子写真用定

着ベルトが提案されている。しかし、単にマンガンを含有させた無端状電鋳ニッケルベルトは、場所による硬度のバラツキが生じやすく、これを基材とする定着ベルトは、回転時に強度の弱い部分から破壊する現象が生じやすいという問題があった。

【0010】また、前記公報には、弹性層と離型層とを有する定着ベルトの製造方法として、無端状電鋳ニッケルベルト基材の外周面にプライマーを塗布した後、シリコーンゴム層を設けて、200℃で120分間の熱処理を行ない、次いで、該シリコーンゴム層の上にフッ素ゴムとフッ素樹脂との混合物層を設けて、280℃で30分間焼き付ける方法が開示されている。

【0011】しかし、このような製造方法では、離型層の焼成温度がシリコーンゴムの耐熱温度を越えるため、焼成時の加熱処理により下層のシリコーンゴム層が劣化しやすい。したがって、無端状電鋳ニッケルベルト基材上に弹性層と離型層とをこの順に形成する製造方法では、無端状ニッケルベルト基材の耐熱性を向上させたとしても、弹性層が劣化しやすく、ベルト部材の耐久性に悪影響を及ぼす。しかも、この製造方法では、シリコーンゴム層を形成した後、その表面を研削して形状を整える必要がある。また、フッ素樹脂とフッ素ゴムとの混合物を形成した後にも、その表面を研磨して表面平滑性を高める必要がある。

【0012】従来、ローラ部材の製造方法として、芯金上にシリコーンゴムなどの弹性層を形成し、その上にフッ素樹脂チューブを被せて、加熱収縮させて離型層とする方法が知られている。この方法を金属ベルト基材を用いたベルト部材の製造方法に適用すれば、弹性層を劣化させることなく離型層を形成することができる。しかし、この方法は、フッ素樹脂チューブの加熱収縮時にシワが発生しやすく、しかもフッ素樹脂層を薄くすることができないという問題がある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、電鋳により形成され、加熱処理や熱劣化による硬度及び強度の低下が極めて小さく、耐熱性、耐久性に優れた無端状ニッケルベルトを提供することにある。また、本発明の課題は、該無端状ニッケルベルトを金属ベルト基材とし、耐熱性、離型性、表面平滑性、耐久性などに優れた被覆ベルトを提供することにある。

【0014】さらに、本発明の課題は、該無端状ニッケルベルトを金属ベルト基材とし、その上に弹性層を介して離型層が形成された被覆ベルトの製造方法であって、①弹性層の劣化を引き起こすことがなく、②離型層の破れやシワの発生などの問題がなく、③フッ素樹脂などからなる離型層の厚みを薄くすることができ、④弹性層と離型層との密着性を向上させることも可能で、⑤研削工程を省略することができ、⑥柔軟で硬度のバラツキがない弹性層を形成することができる被覆ベルトの製造方法

を提供することにある。

【0015】本発明者らは、前記課題を達成するために鋭意研究した結果、電鋳により形成された無端状ニッケルベルト（「無端状電鋳ニッケルベルト」ともいう）の炭素含有量を0.01～0.1質量%という限定された範囲内に制御することにより、耐熱性が顕著に改善され、耐久性に優れた無端状電鋳ニッケルベルトの得られることを見出した。本発明の無端状電鋳ニッケルベルトは、高度の耐熱性と耐久性の観点から、硫黄含有量が0.1質量%以下、マンガン含有量が0.5質量%以下、そして、ビッカース硬度（HV）が300～450であることが好ましい。

【0016】このような耐熱性、耐久性に優れた無端状電鋳ニッケルベルトを金属ベルト基材として使用し、その上に、所望により弹性層を介して、離型層を形成することにより、耐熱性、離型性、表面平滑性、耐久性などに優れた被覆ベルトを得ることができる。

【0017】さらに、該無端状電鋳ニッケルベルトを金属ベルト基材とし、円筒状金型を用いて、離型層を先に形成した後、弹性層を形成する製造方法を採用することにより、弹性層の劣化などの問題点のない高性能・高品質の被覆ベルトの得られることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、電鋳により形成された炭素含有量が0.01～0.1質量%の無端状ニッケルベルトが提供される。また、本発明によれば、金属ベルト基材（A）上に、直接または少なくとも一層の弹性層（B）を介して、離型層（C）が形成された被覆ベルトにおいて、該金属ベルト基材（A）が、電鋳により形成された炭素含有量が0.01～0.1質量%の無端状ニッケルベルトであることを特徴とする被覆ベルトが提供される。

【0019】さらに、本発明によれば、金属ベルト基材（A）上に、少なくとも一層の弹性層（B）を介して、離型層（C）が形成された被覆ベルトの製造方法において、

〔I〕該金属ベルト基材（A）として、電鋳により形成された炭素含有量が0.01～0.1質量%の無端状ニッケルベルトを使用し、かつ、〔II〕下記の工程：

（1）円筒状金型の内面に耐熱性樹脂材料を塗布して、耐熱性樹脂からなる離型層（C）を形成する工程、（2）所望により、離型層（C）の内面にフッ素樹脂を含有するゴム組成物を塗布し加硫して、ゴム組成物からなる弹性層（B2）を形成する工程、（3）円筒状金型の中空内に金属ベルト基材（A）を挿入する工程、及び（4）金属ベルト基材（A）の外側と離型層（C）または弹性層（B2）の内面との間の隙間にゴム材料を注入し加硫して、ゴムからなる弹性層（B1）を形成する工程により各層を形成することを特徴とする被覆ベルトの製造方法が提供される。

【0020】

【発明の実施の形態】1. 無端状電鋳ニッケルベルト

本発明の無端状ニッケルベルトは、無端状電鋳ニッケルベルトであって、より具体的には、電鋳により形成された炭素含有量が0.01～0.1質量%の無端状ニッケルベルトである。本発明の無端状電鋳ニッケルベルトは、それ単独で金属ベルト基材として使用することができるが、定着ベルト等の用途に用いる場合には、通常は、その外周面に、直接またはシリコーンゴム層などの弹性層を介して、フッ素樹脂層などの離型層が形成された被覆ベルトとして使用する。

【0021】本発明の無端状電鋳ニッケルベルトは、炭素含有量が0.01～0.1質量%の範囲内にあることが必要である。炭素含有量を0.01～0.1質量%の範囲内に制御することにより、金属ベルト基材として要求される水準の硬度を維持しながら、熱老化によつても硬度及び強度が低下しない無端状電鋳ニッケルベルトを得ることができる。炭素含有量が過大であると、炭素がニッケルの結晶粒界に析出し、強度低下の原因となる。

20 本発明の無端状電鋳ニッケルベルトは、多くの場合、0.05～0.1質量%の範囲内で、ビッカース硬度と耐熱性を高度にバランスさせやすい。炭素含有量が過小でも過大でも、耐熱性が低下して、連続的な加熱条件下でビッカース硬度と強度が著しく低下する。

【0022】本発明の無端状電鋳ニッケルベルトの硫黄含有量は、好ましくは0.1質量%以下、より好ましくは0.05質量%以下である。硫黄含有量は、ゼロ（0.00質量%以下）でもよいが、その下限は、多くの場合0.01質量%または0.02質量%程度である。硫黄含有量が過大であると、連続的な加熱条件下で硫黄がニッケルの結晶粒界に析出して硬度及び強度の低下を引き起こす。

【0023】本発明の無端状電鋳ニッケルベルトもマンガン（Mn）含有量は、好ましくは0.5質量%以下である。マンガン含有量は、ゼロ（0.00質量%以下）でもよいが、マンガンを含有させる場合には、硬度と耐熱性の観点から、好ましくは0.05～0.5質量%、より好ましくは0.1～0.5質量%の範囲内の含有量に制御することが望ましい。無端状電鋳ニッケルベルトが少量のマンガンを含有していると、マンガンが硫黄を固溶して結晶粒内に留めて粒界への析出を防止し、それによって、熱老化時の脆化を抑制すると推定される。マンガン含有量が過大であると、熱老化時に硬く脆くなる。

【0024】本発明の無端状電鋳ニッケルベルトは、ビッカース硬度（HV）が好ましくは300以上、より好ましくは300～450、特に好ましくは400～450である。ビッカース硬度が低すぎると、金属ベルト基材としての必要な強度を得ることが難しくなる。ビッカース硬度は、高くてもよいが、あまり高すぎると、耐熱

性、耐久性が低下することがある。

【0025】本発明の無端状電鋳ニッケルベルトは、炭素含有量を制御することにより、さらには、硫黄及びマンガン含有量をも制御することにより、耐熱性、耐久性に優れています。具体的に、230℃の雰囲気中で2日間保持する熟老化試験後のピッカース硬度の初期値に対する変化率が好ましくは10%以内、より好ましくは6%以内である。この変化率は、ゼロ%であることが特に好ましい。この変化率が大き過ぎると、連続的な加熱条件下で、硬度及び強度が著しく低下する。

【0026】本発明の無端状電鋳ニッケルベルトは、硫酸ニッケルや塩化ニッケルを主成分とするワット浴やスルファミン酸ニッケルを主成分とするスルファミン酸浴などのニッケルメッキ浴を用いて、電鋳法により形成される。電鋳法は、母型の表面に厚めのめっきを行ない、これを母型から剥離して製品を得る方法である。無端状電鋳ニッケルベルトを得るには、ステンレス、黄銅、アルミニウムなどからなる円筒を母型とし、その表面にニッケルメッキ浴を用いてニッケルメッキ膜を形成する。母型がシリコン樹脂や石膏などの不導体である場合には、黒鉛、銅粉、銀鏡、スペッタリングなどにより、導電性処理を行なう。金属母型への電鋳では、ニッケルメッキ膜の剥離を容易にするために、母型の表面に酸化膜、化合物膜、黒鉛粉塗布膜などの剥離膜を形成するなどの剥離処理を行なうことが好ましい。

【0027】ニッケルメッキ浴は、ニッケルイオン源、アノード溶解剤、pH緩衝剤、その他の添加剤からなる。ニッケルイオン源としては、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、スルファミン酸ニッケルなどが挙げられる。アノード溶解剤としては、ワット浴の場合、塩化ニッケルがこの役割を果たしており、この他のニッケル浴では、塩化アンモニウム、臭化ニッケルなどが用いられている。ニッケルメッキは、一般に、pH3.0~6.2の範囲で行なわれるが、この間の望ましい範囲に調整するために、ホウ酸、ギ酸、酢酸ニッケルなどのpH緩衝剤が用いられる。その他の添加剤としては、平滑化、ピット防止、結晶微細化、残留応力の低減などを目的として、例えば、光沢剤、ピット防止剤、内部応力減少剤などが用いられる。

【0028】本発明では、無端状電鋳ニッケルベルトの炭素含有量、硫黄含有量、マンガン含有量、ピッカース硬度などを所望の範囲内に制御するために、ニッケルメッキ浴で使用する各成分の種類や添加量を調整する。例えば、マンガンを含有させるには、ニッケルメッキ浴に、硫酸マンガンやスルファミン酸マンガンなどのマンガン化合物を添加する。硫黄含有量を所望の範囲に制御するには、ニッケルイオン源や光沢剤などとして、硫黄原子を含有しないか、硫黄原子の含有量が少ない化合物を使用する。

【0029】炭素含有量を所望の範囲に制御するには、

光沢剤の種類や添加量を調整する方法が好ましい。光沢剤は、一般に、第一種光沢剤と第二種光沢剤とに分類され、高光沢を得るために両者が併用されることが多い。これらのうち、第一種光沢剤は、=C-SO₂-の構造を持つ有機化合物であり、例えば、スルホン酸塩（例えば、1,3,6-トリナフタリンスルホン酸ナトリウム等の芳香族スルホン酸塩）、スルホンイミド（例えば、サッカリン）、スルホニアミド、スルフィン酸などが用いられる。これらの中でも、芳香族スルホン酸塩が好ましい。

【0030】第二種光沢剤としては、C=O、C=C、C≡N、C≡C、N-C=S、N=N、-CH₂-CH-O-等の構造を持つ有機化合物が挙げられる。これらの中でも、1,4-ブチルジオールなどのアルキンジオールやクマリンなどが代表的なものである。本発明において、無端状電鋳ニッケルベルトの炭素含有量を所望の範囲内に制御するには、例えば、ニッケルメッキ浴へアルキンジオールを添加して、炭素を共析させる方法が好ましい。炭素含有量は、アルキンジオールの添加量を調整することにより制御することができる。より具体的には、第一光沢剤として、例えば芳香族スルホン酸塩を使用し、第二光沢剤として、例えば1,4-ブチルジオールの如きアルキンジオールを用いて、その際、アルキンジオールの添加量を20~100ppmの範囲に調整する方法が挙げられる。ただし、本発明は、特定の方法に限定されるものではなく、炭素含有量を前記範囲内に制御できるならば如何なる方法でも採用することができる。

【0031】ニッケルメッキ浴の組成としては、例えば、硫酸ニッケル200~350g/L、塩化ニッケル20~50g/L、ホウ酸20~40g/L、適量の界面活性剤、適量の光沢剤などを含有するワット浴を挙げることができる。スルファミン酸浴の組成としては、スルファミン酸ニッケル200~450g/L、塩化ニッケル0~30g/L、ホウ酸20~40g/L、適量の界面活性剤、適量の光沢剤などを含有するものを挙げることができる。マンガンを含有させる場合には、各浴中に、硫酸マンガンやスルファミン酸マンガンを好ましくは150g/L以下、より好ましくは100g/L以下の範囲で添加することが好ましい。pHは、好ましくは3.5~4.5である。浴温は、好ましくは40~60℃である。電流密度は、好ましくは0.5~1.5A/dm²であり、高濃度浴の場合には、3~40A/dm²である。

【0032】無端状電鋳ニッケルベルトの厚み、幅、内径などは、用途に応じて適宜定めることができ、特に限定されないが、厚みは、通常10~1000μm、好ましくは15~500μm、より好ましくは20~100μm程度である。熱伝導性、機械的強度、可撓性などの

バランスの観点から、30~80μm程度の厚みである

ことが最も好ましい。電子写真複写機の定着ベルトや転写ベルトなどの用途に適用する場合には、幅を転写紙などの転写材の幅に応じて適宜定めることができる。

【0033】2. 被覆ベルトの構成

本発明の被覆ベルトは、金属ベルト基材(A)上に、直接または少なくとも一層の弾性層(B)を介して、離型層(C)が形成された被覆ベルトであって、該金属ベルト基材(A)が、電鋳により形成された炭素含有量が0.01～0.1質量%の無端状ニッケルベルトからなるものである。

【0034】本発明の被覆ベルトの層構成について、図面を参照しながら説明する。図1は、本発明の被覆ベルトの層構成の一例を示す断面図であり、金属ベルト基材1の上に離型層3が形成された層構成を有している。図2は、本発明の被覆ベルトの層構成の他の一例を示す断面図であり、金属ベルト基材1の上に弾性層2が形成され、該弾性層2の上に離型層3が形成された層構成を有している。図3は、本発明の被覆ベルトの他の一例を示す断面図であり、金属ベルト基材1の上に第一弾性層2'及び第二弾性層2"がこの順に形成され、第二弾性層2"の上に離型層3が形成されている。ただし、各層の実際の形成工程は、これらの層構成の順と同じでない場合がある。後述するように、円筒状金型を用いる被覆ベルトの製造方法では、離型層3を形成した後、第二弾性層2"または弾性層2を形成することができる。

【0035】弾性層を設ける場合には、通常は1層でよいが、必要に応じて2層以上とすることができる。弾性層を形成する材料としては、シリコーンゴム、フッ素ゴムなどの耐熱性に優れたゴム材料であることが好ましい。また、シリコーンゴムやフッ素ゴムなどのゴムにフッ素樹脂を混合したゴム組成物を用いることができる。例えば、図3に示す層構成の被覆ベルトにおいて、第一弾性層2'をシリコーンゴムまたはフッ素ゴムからなるゴム層とし、第二弾性層2"をゴムとフッ素樹脂との混合物からなるゴム組成物層とすることができる、それによって、第一弾性層2'と離型層3(フッ素樹脂層)との間の密着性を高めることができる。

【0036】弾性層の厚み(2層以上ある場合には、合計厚み)は、用途に応じて適宜定めることができ、特に限定されないが、画像形成装置の定着ベルトなどの用途では、通常、0.1～5mm、好ましくは0.5～3mmである。弾性層が2層以上ある場合には、各層の厚みは任意に定めることができるが、シリコーンゴムやフッ素ゴムなどの柔軟性を有するゴム層の厚みを30～70%程度とすることが好ましい。

【0037】離型層は、通常、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂などの離型性を有する耐熱性樹脂を用いて形成されるが、所望により、シリコーンゴムやフッ素ゴム、あるいはフッ素ゴムとフッ素樹脂との混合物、シリコーンゴムとフッ素樹脂との混合物など

の離型性と弾性とを兼ね備えたゴム層またはゴム組成物層とすることができます。後者の場合、離型層が弾性を有するので、弾性層を省略することができる。

【0038】離型層が耐熱性樹脂層である場合、その厚みは、通常0.1～150μm、好ましくは1～100μm、より好ましくは5～50μmである。離型層が弾性を有するゴム層である場合には、通常、10μm～5mm、好ましくは20μm～3mm程度である。被覆ベルトの幅や外径などは、用途に応じて適宜定めができる。

【0039】3. 離型層

離型層は、前述した通り、通常、フッ素樹脂などの離型性を有する耐熱性樹脂を用いて形成されるが、所望により、シリコーンゴムやフッ素ゴム、あるいはフッ素ゴムとフッ素樹脂との混合物、シリコーンゴムとフッ素樹脂との混合物などの離型性と弾性とを兼ね備えたゴム層またはゴム組成物層とすることができます。

【0040】耐熱性樹脂としては、150℃以上の温度で連続使用しても、溶融もしくは軟化することなく、

20 劣化も実質的に進行しない耐熱性を有する樹脂が好ましい。本発明の被覆ベルトが定着ベルトなどとして高温条件下で使用される場合を想定すると、耐熱性樹脂は、連続使用可能温度が200℃以上の高度に耐熱性を有する合成樹脂であることがより好ましい。このような耐熱性樹脂としては、例えば、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリベンズオキサゾール樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ビスマレイミド樹脂などを挙げることができる。これらの中でも、耐熱性と離型性に優れる点で、フッ素樹脂が好ましい。

【0041】本発明で使用するフッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、エチレン/クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などを挙げることができる。

【0042】これらのフッ素樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。被覆ベルトを定着ベルトや加圧ベルトなどとして用いる場合には、これらのフッ素樹脂の中でも、耐熱性の観点からPTFE及びPFAが好ましい。溶融流動性があり、かつ、表面平滑性に優れたフッ素樹脂被膜が得られ易いことから、PFAがより好ましい。

【0043】フッ素樹脂は、液状フッ素樹脂塗料として使用することができるが、成形性や離型性を高める上

で、粉体の形状（粉体塗料）で使用することが好ましい。フッ素樹脂粉体の平均粒子径は、特に限定されないが、粉体塗装法により均一な厚みの薄い被膜を形成する上で、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。その下限は、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。特に、平均粒子径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のPFA粉体を用いることが好ましい。フッ素樹脂粉体を塗装するには、汎用の各種粉体塗装法を採用することができるが、それらの中でも、粉体を帯電させて塗布する静電塗装法（静電粉体吹き付け法）を用いることが、均一で、よく締まった塗着粉体層を形成する上で好ましい。

【0044】フッ素樹脂は、無端状電鉄ニッケルベルト基材の上に塗装した後、常法に従って焼成する。フッ素樹脂層と無端状電鉄ニッケルベルトとの間に弹性層を配置する場合には、円筒状金型の内面に、好ましくは粉体塗装法によりフッ素樹脂塗膜を形成した後、常法に従って、フッ素樹脂を焼成する。焼成後のフッ素樹脂被膜の厚みは、通常、 $0.1\sim150\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim100\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $5\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。弹性層が下層にある場合、弹性層の柔軟性を充分に生かすには、この厚みを $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすることができる。

【0045】フッ素樹脂粉体を粉体塗装することにより、液状フッ素樹脂塗料の場合のように、塗料中にフッ素樹脂粒子を分散させるための界面活性剤が配合されていないので、純粹なフッ素樹脂の被膜が形成できる。これによって、焼成後に炭化した不純物がフッ素樹脂被膜中に残存するこがないので、表面平滑性及び離型性に優れたフッ素樹脂層を形成することができる。

【0046】ポリイミド層を形成する場合には、無端状電鉄ニッケルベルト基材上または円筒状金型内面にポリイミドワニスを塗布し、乾燥後、加熱して脱水・閉環（イミド化）させる。耐熱性樹脂が熱可塑性樹脂の場合には、その溶液を塗布し乾燥させる。その他の耐熱性樹脂層の厚みも、フッ素樹脂層の場合と同様に調整することが好ましい。

【0047】フッ素樹脂層などの耐熱性樹脂層と弹性層との間の密着力を向上させるために、円筒状金型内面に形成した耐熱性樹脂被膜の活性化処理を行なうことが好ましい。耐熱性樹脂被膜の活性化処理法としては、UVランプ、エキシマランプ等による紫外線照射、コロナ放電、プラズマ処理、電子線照射、イオン照射、レーザー照射等の照射による物理的処理；金属ナトリウムによる化学的処理；処理液による湿式エッティング処理；などが挙げられる。これらの活性化処理によって、例えば、フッ素樹脂被膜の表面からフッ素原子が引き抜かれたり、耐熱性樹脂被膜の表面が親水化されたりするので、弹性層との間の密着力が高まる。また、耐熱性樹脂層表面には、弹性層の材質に適した接着剤を塗布することができる。

【0048】4. 弹性層

弹性層を形成する材料としては、シリコーンゴム、フッ素ゴムなどの耐熱性に優れたゴム材料を使用する。また、弹性層を形成する材料として、シリコーンゴムやフッ素ゴムなどのゴムにフッ素樹脂を混合したゴム組成物を用いることもできる。弹性層は、1層でもよいが、2層またはそれ以上の多層とすることもできる。

【0049】弹性層の形成に使用されるゴム材料としては、シリコーンゴム、フッ素ゴムなどの耐熱性に優れたゴムが用いられる。耐熱性ゴムとは、被覆ベルトを例えれば定着ベルトや加圧ベルトとして使用した場合、定着温度での連続使用に耐える程度の耐熱性を有するものをいう。具体的には、 150°C 以上の温度で連続使用しても、溶融もしくは軟化することなく、劣化も実質的に進行しない耐熱性を有するゴム材料が好ましい。

【0050】ゴム材料としては、耐熱性が特に優れている点で、ミラブルまたは液状のシリコーンゴム、フッ素ゴム、またはこれらの混合物が好ましい。具体的には、ジメチルシリコーンゴム、フルオロシリコーンゴム、メチルフェニルシリコーンゴム、ビニルシリコーンゴム等のシリコーンゴム；フッ化ビニリデンゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレンゴム、テトラフルオロエチレン-パフルオロメチルビニルエーテルゴム、ホスファゼン系フッ素ゴム、フルオロポリエーテルなどのフッ素ゴム；などが挙げられる。これらの中でも、金型内に注入しやすい液状シリコーンゴムを用いることが好ましい。これらのゴムは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0051】ゴム材料には、所望により、カーボンブラック、マイカ、酸化チタンなどの無機充填材や、天然樹脂などの有機充填材を配合することができる。充填材の配合割合は、ゴム材料 100 重量部に対して、通常 100 重量部以下、好ましくは 80 重量部以下である。ゴム材料には、軽量化や柔軟性のために有機マイクロバルーンを配合することもできる。弹性層の厚みは、用途や設置する機械装置の構造、目標とする弹性、用いる材料の硬度等を勘案して適宜設定されるが、通常 $0.1\sim5\text{ mm}$ 、好ましくは $0.5\sim3\text{ mm}$ である。

【0052】離型層（C）（特にフッ素樹脂層）と弹性層（B）との間の密着性を高めるために、両者の中間に、フッ素樹脂を含有する耐熱性ゴム組成物層を設けることができる。円筒状金型の内面にフッ素樹脂被膜を形成した後、フッ素樹脂を含有する耐熱性ゴム組成物層を形成する。加熱処理により、耐熱性ゴム組成物層をフッ素樹脂層などの離型層（C）と融着させることができる。

【0053】耐熱性ゴム材料としては、短時間であっても、フッ素樹脂の融点に相当する高温に耐えられるシリコーンゴムやフッ素ゴムが好ましいが、高耐熱性の点でフッ素ゴムが特に好ましい。耐熱性ゴム材料中に含有させるフッ素樹脂の種類は、特に限定されず、前述の如き各種フッ素樹脂を使用することができる。耐熱性ゴム材

料中に含有させるフッ素樹脂は、低温で溶融するフッ素樹脂であることが、耐熱性ゴム材料の熱処理温度を低くすることができるので好ましい。低温で溶融するフッ素樹脂としては、融点が350℃以下のフッ素樹脂が好ましく、融点305℃以下のPFAが特に好ましい。耐熱性ゴム材料中のフッ素樹脂の含有量は、特に限定されないが、最外層のフッ素樹脂被膜との融着性の点から、耐熱性ゴム材料100重量部に対して、5重量部以上が好ましく、耐熱性ゴム層の柔軟性の点から50重量部以下が好ましい。

【0054】5. 被覆ベルトの製造方法

無端状電鋳ニッケルベルトの上に、直接、フッ素樹脂などの離型層が形成された被覆ベルトは、無端状電鋳ニッケルベルトの上に、所望によりプライマー処理を行なった後、離型性と耐熱性とを兼ね備えた耐熱性樹脂層やゴム層を直接形成する方法により製造することができる。

【0055】これに対して、無端状電鋳ニッケルベルトの上に、弹性層を介して、フッ素樹脂などの耐熱性樹脂からなる離型層を配置した被覆ベルトを製造する場合、無端状電鋳ニッケルベルトの上に弹性層を形成した後、その上にフッ素樹脂などの耐熱性樹脂層を形成する方法を採用すると、フッ素樹脂の焼成等の加熱処理により、下層の弹性層が劣化し、両者の界面での密着性も損われやすい。

【0056】そこで、本発明では、弹性層と離型層を有する被覆ベルトの耐久性を向上させるために、金属ベルト基材(A)上に、少なくとも一層の弹性層(B)を介して、離型層(C)が形成された被覆ベルトの製造方法において、金属ベルト基材(A)として、電鋳により形成された炭素含有量が0.01～0.1質量%の無端状ニッケルベルトを使用するとともに、下記の一連の工程

(1) 円筒状金型の内面に耐熱性樹脂材料を塗布して、耐熱性樹脂からなる離型層(C)を形成する工程、(2) 所望により、離型層(C)の内面にフッ素樹脂を含有するゴム組成物を塗布し加硫して、ゴム組成物からなる弹性層(B2)を形成する工程、(3) 円筒状金型の中空内に金属ベルト基材(A)を挿入する工程、及び(4) 金属ベルト基材(A)の外面と離型層(C)または弹性層(B2)の内面との間の空隙にゴム材料を注入し加硫して、ゴムからなる弹性層(B1)を形成する工程により各層を形成することが好ましい。工程(4)の後、弹性層と離型層とを有する被覆ベルトを円筒状金型から脱型する。

【0057】図4は、本発明の被覆ベルトの一具体例の製造工程を示す説明図である。第1工程では、円筒状金型4の内面に耐熱性樹脂材料を塗布して、耐熱性樹脂層3を形成する。すなわち、図4(a)の断面図に示すように、円筒状金型4の内面に耐熱性樹脂材料を塗布して、耐熱性樹脂層3を形成する。耐熱性樹脂材料として、例えば、フッ素樹脂粉体を使用する場合には、円筒状金型4の内面にフッ素樹脂粉体を塗装し、焼成して、

フッ素樹脂被膜を形成する。耐熱性樹脂材料として、ポリイミドワニスを使用する場合には、円筒状金型4の内面にポリイミドワニスを塗布し、乾燥させた後、加熱処理してイミド化して、ポリイミド樹脂被膜を形成する。熱可塑性樹脂の場合には、その溶液を塗布し、乾燥して熱可塑性樹脂被膜を形成する。耐熱性樹脂層を形成した後、弹性層との密着性を高めるため、必要に応じて、耐熱性樹脂層内面の活性化処理を行なったり、接着剤の塗布を行うことができる。

【0058】第2工程では、所望により、耐熱性樹脂層の内面に、フッ素樹脂を含有する耐熱性ゴム組成物を塗布し、該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理して、フッ素樹脂を含有するゴム組成物からなる弹性層(B2)を形成する。この第2工程は、図面を省略している。すなわち、図4には、弹性層が1層の場合が示されている。

【0059】第3工程では、円筒状金型4の中空内に金属ベルト基材(A)を挿入する。図4(b)に示すように、円筒状金型4の中空内に、支持体5を差し込んだ金属ベルト基材1を挿入する。金属ベルト基材1の表面には、弹性層との密着性を高めるため、接着剤を塗布してもよい。円筒状金型4の中心と金属ベルト基材1の中心が一致するようにセットする(軸心を合わせる)。金属ベルト基材を差し込む支持体5としては、ステンレス製の棒や筒などの変形し難い耐熱性材料からなるものが好ましい。

【0060】第4工程では、金属ベルト基材1と耐熱性樹脂層3との間の隙間に、ゴム材料を注入し、次いで、加硫して弹性層を形成する。具体的には、図4(c)に示すように、耐熱性樹脂層3と金属ベルト基材1との間の隙間に、未加硫のゴム材料2を注入し、加硫して、加硫ゴム層を形成する。加硫条件は、使用するゴムの種類に応じて選択される。液状シリコーンゴムの場合には、熱加硫を行う。ゴムの材料の注入には、インジェクション、押し出しなどの適切な方法を採用することができる。ゴム材料の注入や加硫に際し、通常は、円筒状金型の一端または両端を密封する。

【0061】図4(d)に示すように、ゴム材料の加硫後、耐熱性樹脂層及びゴム層とともに、金属ベルト基材1を円筒状金型4から引き抜く。また、金属ベルト基材1から支持体5を抜き取る。かくして、金属ベルト基材1上に弹性層と耐熱性樹脂からなる離型層とがこの順に形成された被覆ベルトが得られる。

【0062】弹性層(B1)と耐熱性樹脂層(C)との中間に、接着性を向上させるために、例えば、耐熱性ゴム材料にフッ素樹脂を含有させたゴム組成物層(B2)を形成する場合には、図4(a)に示す第1工程の後、第2工程として、耐熱性樹脂層3の表面に、ゴム組成物を塗布し、該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理して、耐熱性樹脂層と融着したゴム組成物層を形成する。次い

で、図3 (b) ~ (d) に示す各工程を実施する。この方法では、第1工程の後、耐熱性樹脂層内面のエッチング処理などの活性化処理工程を省略しても、ゴム組成物層 (B2) を介して、ゴム層 (B1) との間の密着性を充分に高めることができる。この方法では、弾性層が2層 (B1, B2) となる。

【0063】本発明で使用する円筒状金型は、鉄、ステンレス、アルミニウムなどの金属製であることが好ましいが、フッ素樹脂の焼成温度やポリイミド前駆体のポリイミド化時の熱処理温度に耐える耐熱性を持つものであれば、これらに限定されるものではない。円筒状金型の内面に良好な離型性を持たせることができ、最終工程で、耐熱性樹脂層及び加硫ゴム層と共にローラ基材を円筒状金型から引き抜く(脱型する)のを容易にする上で好ましい。円筒状金型内面に離型性を持たせるには、平滑化処理を行うことが好ましい。

【0064】円筒状金型の内面を平滑化処理するには、例えば、アルミニウム製の場合には、引き抜き材を使用したり、その他の材質であれば、クロムメッキ、ニッケルメッキなどの表面処理を行う方法がある。平滑化処理により、円筒状金型内面の表面粗さ (R_z) を $20 \mu m$ 以下とすることが好ましい。ホーニング処理等により、 R_z で $5 \mu m$ 以下とすることがより好ましい。円筒状金型内面の平滑化処理により、脱型が容易になることに加えて、表面平滑性に優れた耐熱性樹脂層(離型層)を形成することができる。

【0065】円筒状金型の長さは、所望の用途に用いるベルト部材の被覆部分の長さであり、その内径は、実質的に金属ベルト基材の外径と被覆層との厚みの和により規定される。円筒状金型の厚みは、フッ素樹脂の焼成時、ポリイミド前駆体のイミド化時、ゴムの加硫時などにおける熱伝導を考慮して適宜決定されるが、通常、1 ~ 10 mm程度であることが好ましい。ただし、好ましい厚みは、材質によって選択される。なお、円筒状金型の外形は、必ずしも円筒状である必要はなく、筒状の内面を有するものであればよい。

【0066】上記製造方法によれば、フッ素樹脂などの耐熱性樹脂からなる離型層を先に形成しておき、弹性層を後から形成することができるため、耐熱性樹脂層の加熱処理による弹性層の劣化を防ぐことができる。また、研削処理などの煩雑な操作を行なうことなく、表面平滑性に優れた被覆ベルトを得ることができる。

【0067】6. 作用

本発明では、電鋳により形成された炭素含有量が0.01 ~ 0.1質量%の無端状ニッケルベルトを金属ベルト基材として用いるため、金属ベルト基材の耐熱性、耐久性、硬度、強度などのバランスに優れている。本発明の無端状電鋳ニッケルベルトを金属ベルト基材とする被覆ベルトは、画像形成装置の定着ベルトなどの用途に好適であり、高温の定着温度等の高温条件下で連続使用して

も、耐久性が損われることがない。

【0068】本発明の製造方法によれば、フッ素樹脂などの耐熱性樹脂からなる離型層を先に形成しておき、弹性層を後から形成することができるため、耐熱性樹脂層の加熱処理による弹性層の劣化を防ぐことができる。また、研磨処理などの煩雑な操作を行なうことなく、表面平滑性に優れた被覆ベルトを得ることができる。有機マイクロバルーンを含有するゴム材料を注入して熱加硫を行うと、耐熱性樹脂被膜の表面がより平滑で離型性にも優れるものになる。円筒状金型の内面を平滑化処理しておくことにより、耐熱性樹脂層の表面をさらに平滑にすることができる。

【0069】フッ素樹脂被膜の形成方法として、円筒状金型の内面にフッ素樹脂粉体を塗装し、焼成して、フッ素樹脂被膜を形成すると、フッ素樹脂ワニスなどの液状塗料を用いた場合に比較して、界面活性剤などの不純物が被膜中に残留せず、離型性に優れた表面が得られる。従来の技術において、PFAチューブを用い被覆する場合には、厚みが $50 \mu m$ 以上になり、ゴム層の柔らかさを充分に生かせない場合があった。これに対して、本発明では、所望により、フッ素樹脂被膜などの耐熱性樹脂層の厚みを $30 \mu m$ 以下にまで薄くすることができるため、ゴム層の柔らかさを充分に生かすことができる。したがって、本発明の被覆ベルトは、高度の柔軟性が要求される用途に適用することができる。

【0070】本発明では、金属ベルト基材として無端状電鋳ニッケルベルトを用いているため、これを定着ベルトの用途に使用する場合、ヒーターを用いた加熱方式以外に、電磁誘導加熱方式を採用することができる。

【0071】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明について、より具体的に説明する。なお、ここでは、定着ベルトとしての実験結果を示すが、本発明の被覆ベルトは、定着ベルトの用途に限定されるものではない。物性等の測定法は、以下のとおりである。

(1) 炭素、硫黄、マンガンの含有量

ICP発光分析により測定した。

【0072】(2) ビックース硬度

ビックース硬度 (VH) は、圧子として対面角136度のダイヤモンドの正四角錐を用いた押し込み硬さの一種である。一定の荷重で圧子を押し込んだときに生じる四辺形のくぼみの対角線の長さを測定すると、対角線の長さからくぼみの表面積が求められる。荷重をこの表面積で割った値がビックース硬度であり、単位をつけて数値のみで表わす。具体的には、ビックース硬さ試験機を用いて、荷重 100 g f 、荷重保持時間 1.5 秒 の条件でビックース硬度を測定した。

【0073】(3) 熱老化試験

無端状電鋳ニッケルベルトを 230°C の雰囲気中で2日間保持した後、ビックース硬度 (VH₁) を測定し、下

記式により初期値 (VH_0) に対する変化率を算出した。

$$\text{変化率 (\%)} = [(VH_0 - VH_1) / VH_0] \times 100$$

【0074】 (4) 定着ベルトの耐久試験

各実施例及び比較例で作製した被覆ベルトを定着ベルトとして定着ユニットに装着した。キャノン製複写機を使用して4色のカラートナー（シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック）により未定着画像を形成したA4複写紙を、1分間に4枚の割合で定着ユニットに通し、ニップ幅3mmで加圧して、30万枚連続定着試験を行なった。

①定着性

オフセットの有無を目視で観察し、オフセットがない場合を良好（○）、オフセットが認められた場合を不良（×）と評価した。

②ベルト破壊

ベルト破壊の有無を目視で観察し、ベルト破壊に至る複写枚数を示した。

③微小クラック

ベルト表面の微小クラックの発生の有無を目視で観察し、微小クラック発生に至る複写枚数を示した。

【0075】 [実施例1] 硫酸ニッケル ($NiSO_4 \cdot *$

	ニッケル電鍍浴の組成						電鍍ニッケルベルト基材							
	硫酸 Ni (g/L)	塩化 Ni (g/L)	硫酸 Mn (g/L)	ホウ酸 (g/L)	光沢剤 (g/L)	アルキンジオール (ppm)	各成分の含有量			ピッカース硬度			コード	
							炭素 (%)	硫黄 (%)	Mn (%)	初期	230°C 2日後	変化率 (%)		
実施例	1	300	30	0	30	0.2	20	0.01	0.02	0.00	300	280	7	A
	2	300	30	0	30	1	20	0.01	0.02	0.00	350	340	3	B
	3	300	30	0	30	1	50	0.05	0.02	0.00	380	380	0	C
	4	300	30	0	30	1	100	0.10	0.02	0.00	400	400	0	D
	5	300	30	0	30	5	20	0.01	0.05	0.00	420	420	0	E
	6	300	30	30	30	1	50	0.05	0.02	0.05	400	400	0	F
	7	300	30	50	30	1	50	0.05	0.02	0.10	420	420	0	G
	8	300	30	100	30	1	50	0.05	0.02	0.50	450	450	0	H
比較例	1	300	30	0	30	1	0	<0.01	0.20	0.00	330	200	39	I
	2	300	30	0	30	1	300	0.20	0.20	0.00	500	250	50	J

【0078】表1の結果から明らかなように、炭素含有量が0.01～0.1質量%の範囲内にある無端状電鍍ニッケルベルト（実施例1～8）は、ピッカース硬度

（ VH ）が300～450の範囲で、かつ、230°Cでの熟老化試験後の硬度保持率が高い値を示している。これに対して、炭素含有量が0.01質量%未満の場合（比較例1）及び0.1質量%を越える場合（比較例2）には、ピッカース硬度の耐熱性が極めて悪く、熟老化試験後にピッカース硬度が大幅に低下している。

【0079】 [実施例9] 内径32mmφ、長さ300

* 6 H_2O 300g/L、塩化ニッケル ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) 30g/L、ホウ酸30g/L、光沢剤（芳香族スルホン酸塩）0.2g/L、及びアルキンジオール（すなわち、1,4-ブチジオール）20ppmを含有するニッケルメッキ浴（ニッケル電鍍浴）を調製した。ニッケルメッキ浴には、ピット防止のため、少量の界面活性剤を加えた。外径300mmφ、長さ300mmのステンレス製母型を陰極とし、上記ニッケルメッキ浴を用いて、浴温50°C、pH4.0、電流密度3A/dm²で電鍍を行ない、炭素含有量0.1質量%、硫黄含有量0.02質量%、マンガン含有量ゼロ%、ピッカース硬度（ VH ）300、厚み50μmの無端状電鍍ニッケルベルト（A）を作製した。この無端状ニッケルベルトは、230°Cの雰囲気中で2日間保持する熟老化試験後のピッカース硬度の初期値に対する変化率が約7%であった。

【0076】 [実施例2～8、及び比較例1～2] ニッケル電鍍浴の組成を表1に示すとおりに変えたこと以外は、実施例1と同様にして、無端状電鍍ニッケルベルト（B～J）を作製した。結果を表1に示す。

【0077】

【表1】

50 mmのステンレス製円筒状金型の内面をクロムメッキし、その面（表面粗さ20μm以下）にPFA粉体（デュポン社製、MP-102）を粉体塗装し、380°Cで30分間熟処理して、フッ素樹脂被膜（厚み30μm）を形成した。このフッ素樹脂被膜の内面に、テトラエチ液（潤工社製）を塗布し、水洗してエッチング処理を行った。フッ素樹脂被膜のエッチング処理面に、シリコーン系接着剤（東レダウコーニング社製、DY39-012）を塗布して、風乾した。外径30mmφ、長さ300mmのステンレス製支持体に内径30mmφ、長さ

300mmの無端状電鋳ニッケルベルト（A）を差し込み、該ニッケルベルト表面に、前記と同じシリコーン系接着剤を塗布し乾燥させた後、前述のフッ素樹脂被膜を形成した円筒状金型の中空内に、両者の軸心が一致するように挿入した。

【0080】円筒状金型内面のフッ素樹脂被膜と無端状電鋳ニッケルベルトとの間の隙間に液状シリコーンゴム（信越化学製、KE1380）を流し込み、160℃で15分間加熱してゴムを熱加硫し、厚さ1mmのゴム層を形成した。その後、脱型して、フッ素樹脂被覆ベルトを得た。得られたフッ素樹脂被覆ベルトは、表面に被膜のシワや破れがなく、表面の波打ち・凹凸もなかった。

【0081】このようにして得られたフッ素樹脂被覆ベルトを定着ベルトとして、電子写真複写機の定着ユニットにセットした。定着ベルトに対向して配置する加圧ローラには、アルミニウム製芯金に厚み2mmのシリコーンゴム層と厚み20μmのフッ素樹脂層とをこの順に積層したローラ部材を用いた。ハロゲンランプヒータで、定着ベルトのフッ素樹脂層の表面温度が200℃になるように昇温した。キャノン製複写機を使用して4色のカラートナー（シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック）により未定着画像を形成したA4複写紙を、1分間に4枚の割合で定着ユニットに通し、ニップ幅3mmで加圧して、30万枚連続定着試験を行なった。オフセットなどの定着性、ベルトの破壊の有無、微小なクラックの発生状況を表に示す。微小クラックは、定着性に影響を与えるものではないが、成長すれば定着ベルト破壊の原因となる。結果を表2に示す。

【0082】【実施例10～16】無端状電鋳ニッケルベルトを表2に示すものに代えたこと以外は、実施例9と同様にして被覆ベルトを作製し、評価した。結果を表2に示す。

【0083】【比較例3】内径32mmφ、長さ300mmのステンレス製円筒状金型の内面をクロムメッキし、外径30mmφ、長さ300mmのステンレス製支持体に内径30mmφ、長さ300mmの無端状電鋳ニッケルベルト（I）を差し込み、そして、該ニッケルベルト表面にシリコーン系接着剤を塗布・乾燥させた後、円筒状金型の中空内に、両者の軸心が一致するように挿入した。この円筒状金型と無端状電鋳ニッケルベルトとの間の隙間に液状シリコーンゴム（信越化学製、KE1380）を流し込み、160℃で15分間熱処理して加硫し、厚さ1mmのゴム層を形成した後、脱型した。次いで、得られたゴム層の表面を研削して、表面の凹凸を整えた。研削したゴム層の表面に、PTFE塗料（ダイキン社製、EK4300）を塗布し、100℃で20分間乾燥後、380℃で10分間熱処理して、フッ素樹脂被膜を形成した。

【0084】このようにして得られたフッ素樹脂被覆ベ

ルトを実施例1と同様にして定着ユニットにセットし、フッ素樹脂表面温度が180℃になるように昇温した。キャノン製複写機を使用して4色カラートナーにより未定着画像を形成したA4キャノン製複写機を、1分間に4枚の割合で定着ユニットに通し、ニップ幅3mmで加圧して連続定着試験を行なった。フッ素樹脂表面の凹凸が激しく、1枚目から画像が大きく乱れるとともに、色の濃淡に激しいバラツキが生じ、良好な画像が得られなかつた。また、熱劣化により被覆ベルトが破壊して、通紙できなくなつた。結果を表2に示す。

【0085】【比較例4】比較例3において、無端状電鋳ニッケルベルト（I）に代えて、無端状電鋳ニッケルベルト（J）を用いたこと以外は、実施例3と同様にして被覆ベルトを作製し、評価した。結果を表2に示す。

【0086】【比較例5】比較例4と同様にして、無端状電鋳ニッケルベルト（J）上にゴム層を形成し、次いで、得られたゴム層の表面を研削して、表面の凹凸を整えた。このゴム層の表面にPTFA収縮チューブ（グンゼ社製）を被覆し、熱収縮させた。その結果、研削後にも

20 ゴム層表面の凹凸が大きいため、この凹凸がフッ素樹脂層の表面に反映され、表面に凹凸が発生した。得られたフッ素樹脂被覆ベルトを用いて連続定着試験を行なったところ、3万枚で熱劣化により定着ベルトが破壊して通紙できなくなつた。結果を表2に示す。

【0087】【比較例6】内径32mmφ、長さ300mmのアルミニウム製円筒状金型の内面にPTFE塗料（ダイキン社製、EK4300）を塗布し、100℃で20分間乾燥後、380℃で30分間熱処理してフッ素樹脂被膜を形成した。このフッ素樹脂被膜内面にテトラエチチ液（潤工業社製）を塗布し、水洗して、エッティング処理を行なった。このエッティング処理したフッ素樹脂被膜の内面にシリコーン系接着剤（東レダウコーニング社製、DY-39-012）を塗布して、風乾した。外径30mmφ、長さ300mmのアルミニウム製支持体に、内径30mmφ、長さ300mmの無端状電鋳ニッケルベルト（J）を差し込み、ベルト表面に、前記と同じシリコーン系接着剤を塗布・乾燥させた後、フッ素樹脂被膜を形成した円筒状金型の中空内に、両者の軸心が一致するように挿入した。円筒状金型内面のフッ素樹脂被膜と無端状電鋳ニッケルベルトとの間の隙間に液状シリコーンゴム（信越化学製、KE1380）を流し込み、160℃で15分間熱処理してゴムを加硫した後、脱型した。得られたフッ素樹脂被覆ベルトを用いて連続定着試験を行なったところ、1000枚でオフセットが発生し、3万枚で熱劣化により定着ベルトが破壊して、通紙できなくなつた。結果を表2に示す。

30 【0088】
【表2】

21

ベルト 基材		層構成	樹脂被覆ベルト		
			耐久試験(30万枚連続定着)	ベルト破壊 (発生枚数)	微少クラック (発生枚数)
実 施 例	9 A	ニッケル(Ni)ベルト/ シリコーンゴム/ PFA	無し	10万枚	○
	10 B		無し	15万枚	○
	11 C		無し	20万枚	○
	12 D		無し	20万枚	○
	13 E		無し	10万枚	○
	14 F		無し	無し	○
	15 G		無し	無し	○
	16 H		無し	無し	○
比較 例	3 I	Ni ベルト/シリコーンゴム/ PTFE	3万枚	1000枚	×
	4 J		3万枚	1000枚	×
	5 J	Ni ベルト/シリコーンゴム/ PFA チューブ	3万枚	1000枚	○
	6 J	Ni ベルト/シリコーンゴム/ PTFE	3万枚	1000枚	×

22

【0089】表2の結果から、本発明の被覆ベルト(実施例9~16)は、例えば、定着ベルトとして連続的な高温条件下で用いた場合に、優れた耐久性を示し、定着性にも優れることが分かる。

【0090】

【発明の効果】本発明によれば、電鋳により形成され、加熱処理や熱劣化による硬度及び強度の低下が極めて小さく、耐熱性、耐久性に優れた無端状ニッケルベルトが提供される。また、本発明によれば、該無端状ニッケルベルトを金属ベルト基材とし、耐熱性、離型性、表面平滑性、耐久性などに優れた被覆ベルトが提供される。本発明の被覆ベルトは、電子写真複写機などの画像形成装置における定着ベルトなどとして好適である。

【0091】さらに、本発明によれば、該無端状ニッケルベルトを金属ベルト基材とし、その上に弹性層を介して離型層が形成された被覆ベルトの製造方法であって、弹性層の劣化を引き起こすことがなく、離型層の破れやシワの発生などの問題がなく、フッ素樹脂などからなる離型層の厚みを薄くすることができ、弹性層と離型層との密着性を向上させることも可能で、研削工程を省略す

ることができる、柔軟で硬度のバラツキがない弹性層を形成することができる被覆ベルトの製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の被覆ベルトの一例の層構成を示す断面図である。

【図2】本発明の被覆ベルトの他の一例の層構成を示す断面図である。

30 【図3】本発明の被覆ベルトの他の一例の層構成を示す断面図である。

【図4】本発明の弹性層と離型層とを有する被覆ベルトの製造方法を示す説明図である。

【符号の説明】

1：金属ベルト基材

2：弹性層

2'：第一弹性層

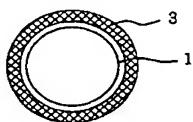
2"：第二弹性層

3：離型層

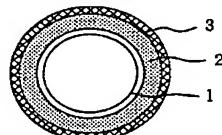
4：円筒状金型

5：支持体

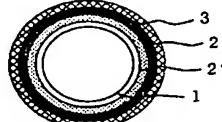
【図1】



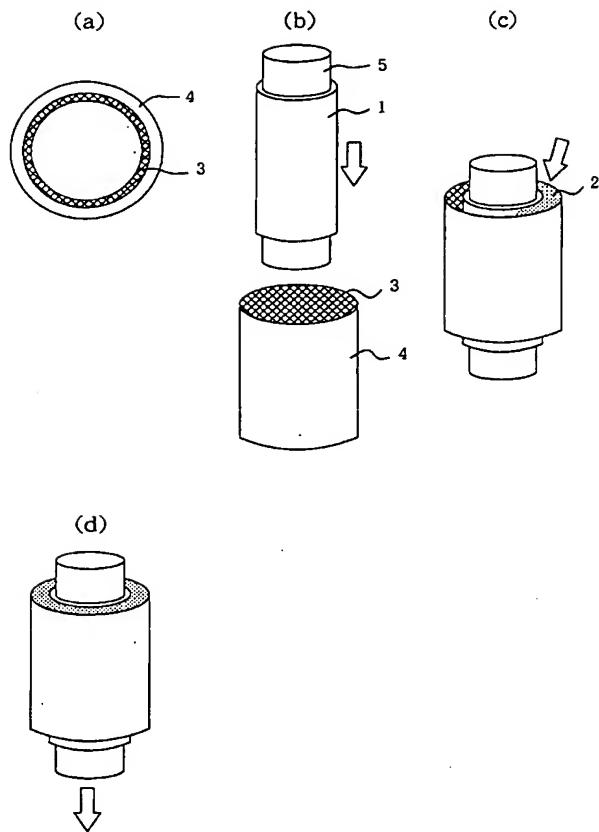
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 松藤 茂雄
大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号
住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 滝口 敏彦
大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号
住友電気工業株式会社大阪製作所内
(72)発明者 加藤 千明
大阪府泉南郡熊取町大字野田950番地 住
友電工ファインポリマー株式会社内
F ターム(参考) 2H033 AA23 BA11 BA12